

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001020

International filing date: 02 February 2005 (02.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 009 230.3  
Filing date: 26 February 2004 (26.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 15 March 2005 (15.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

EP05/1020

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 10.2004 009 230.3

**Anmeldetag:** 26. Februar 2004

**Anmelder/Inhaber:** Clariant GmbH, 65929 Frankfurt/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung transparenter  
Phthalocyaninpigmente

**IPC:** C 09 B, B 02 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. Januar 2005  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Schäfer

## Beschreibung

### Verfahren zur Herstellung transparenter Phthalocyaninpigmente

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Zerkleinern von Phthalocyaninrohpigmenten, in dem eine Schwingmühle mit exzentrischer Schwingbewegung verwendet wird.

Das Zerkleinern von Phthalocyaninrohpigmenten wird seit langem durchgeführt und erfordert spezielle Mühlen. Neben Rollmühlen werden Schwingmühlen eingesetzt, die durch kreisförmige, d.h. zentrische Schwingbewegungen charakterisiert sind. Außerdem werden Perlmühlen zur Nassmahlung eingesetzt.

Die bei der Konstruktion einer Mühle wesentlichen Größen sind zum einen der spezifische Energieeintrag, d.h. der Teil der angewandten Energie, der die tatsächliche Zerkleinerungsarbeit bewirkt, und zum anderen die Art und Weise, wie dieser spezifische Energieeintrag zur Anwendung kommt. Der restliche Teil der Energie bewirkt im wesentlichen Erwärmung.

So ist eine Roll- oder Perlmahlung zwar durch einen sehr schonenden Energieübertragungsmechanismus gekennzeichnet, die Zerkleinerungsarbeit wird hauptsächlich in Form von Reibungsenergie übertragen. Nachteil ist jedoch der geringe spezifische Energieeintrag, wodurch lange Mahlzeiten erforderlich werden, um zu einer gewünschten Feinheit zu kommen.

Schwingmühlen haben zwar einen wesentlich höheren spezifischen Energieeintrag, was sich in drastisch kürzeren Mahlzeiten und damit wirtschaftlicheren Verfahren niederschlägt. Die Energie wird aber hauptsächlich durch Stoß übertragen, die Mahlung ist daher bei weitem nicht so schonend wie bei einer Rollmahlung.

Prinzipiell kann eine zu starke mechanische Beanspruchung bei der Mahlung von organischen Pigmenten eine irreversible Zerstörung des Kristallgitters bewirken, was sich in verschlechterten anwendungstechnischen Eigenschaften, wie beispielsweise verringerte Wetterechtheit oder erniedrigte Farbstärke auswirkt. Es existiert daher bei

der Mahlung in einer Schwingmühle ein Optimum der anwendungstechnischen Eigenschaften, das möglichst rasch erreicht werden soll.

Die Synthese von Phthalocyaninpigmenten ist seit langem bekannt. Die bei der Synthese grobkristallin anfallenden Phthalocyanine, im folgenden Rohpigmente genannt, können ohne Zerkleinerung wegen ihrer ungenügenden anwendungstechnischen Eigenschaften nicht zum Färben von hochmolekularen Materialien verwendet werden.

Die bei der Zerkleinerung von organischen Rohpigmenten in Roll- oder Schwingmühlen entstehenden Präpigmente zeichnen sich durch ein Primärkorn aus, welches die gewünschte oder eine feinere als die gewünschte Teilchengrößenverteilung besitzt. Die Primärkörner sind jedoch so stark aggregiert, dass sie erst durch eine Nachbehandlung aufgeschlossen und ggf. durch Kristallwachstum in die gewünschte Teilchengrößenverteilung überführt werden müssen. Für diese Nachbehandlung sind zahlreiche Verfahren bekannt, beispielsweise eine thermische Nachbehandlung in einem flüssigen wässrigen, organischen oder wässrig-organischen Medium, die als Finish bezeichnet wird, oder beispielsweise eine Desaggregation durch eine Naßdispergierung.

Der Grad der Aggregation ist abhängig vom verwendeten Mahlprinzip. So entstehen bei der Rollmahlung gewöhnlicherweise weniger stark aggregierte Präpigmente als bei einer Schwingmahlung. Die Aggregation durch eine Schwingmahlung kann bei organischen Pigmenten so stark sein, dass sie durch eine Nachbehandlung nicht mehr oder nur noch mit großem Aufwand und damit unwirtschaftlich aufgehoben werden kann.

Die Mahlung beeinflusst daher maßgeblich die anwendungstechnischen Eigenschaften, wie beispielsweise Farbstärke, Farbtonreinheit, Transparenz, Glanz, Lösemittel-, Licht- und Wetterechtheit und Rheologie.

In der DE-A- 950 799 wird ein Verfahren offenbart, das eine Schwingmühle zum Zerkleinern von Phthalocyaninen verwendet.

In Gock, E.; Corell, J., Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft (2001), 16 (1, Symposium - Neue Entwicklungen in der Keramischen Aufbereitung,

1999), 51-59 wird der Einsatz von Exzentrerschwingmühlen zur Herstellung eines deckenden organischen Pigments beschrieben. Dies war nicht überraschend, da aus den oben geschilderten Gründen die Vermutung nahe lag, dass die effizientere Mahlung durch eine Exzentrerschwingmühle zu noch stärkerer Aggregation der Pigmentteilchen führen würde als auf einer herkömmlichen Schwingmühle. In dieser Schrift wird jedoch nicht offenbart, um welches organische Pigment es sich handelt.

Vor dem Hintergrund der geschilderten Aspekte bestand die Aufgabe, die Effizienz bei der Mahlung von Phthalocyaninen zu erhöhen, um die oben genannten anwendungstechnischen Eigenschaften in kürzerer Zeit bzw. bessere Eigenschaften in gleicher Zeit zu erhalten, insbesondere um sowohl transparente als auch farbstarke Phthalocyaninpigmente zu erhalten.

Diese Aufgabe wurde überraschend und entgegen der bisherigen Erfahrung durch den Einsatz einer Exzentrerschwingmühle gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von transparenten Phthalocyaninpigmenten, dadurch gekennzeichnet, dass zur Zerkleinerung eines Phthalocyaninrohpigments eine Exzentrerschwingmühle mit mindestens einem auf Schwingelementen gelagerten Mahlbehälter und mit einer starr an den Mahlbehälter befestigten Erregereinheit verwendet wird, wobei die Erregung exzentrisch einseitig und außerhalb der Schwerkraftachse und des Massenmittelpunkts des Mahlbehälters erfolgt, so dass inhomogene Schwingungen bestehend aus Kreis-, Ellipsen- und Linearschwingungen erzeugt werden.

Geeignete Mühlenkonstruktionen werden beispielsweise in der EP-A1-0 653 244 beschrieben. Typische Schwingungsweiten betragen bis zu 20 mm, die Motordrehzahl bis zu 2000 Upm. Es gilt hierbei, je höher die Motordrehzahl, desto geringer die Schwingweite. Beispiel: 12 bis 13 mm Amplitude bei 1000 Upm; 5 bis 6 mm Amplitude bei 1500 Upm. Der Mahlrohrdurchmesser kann 200 bis 1000 mm, die Mahlrohrlänge 400 bis 2000 mm betragen. Die spezifische Antriebsleistung ist abhängig von dem gewünschten Mahleffekt. Sie beträgt für Phthaloblau typischerweise zwischen 0,3 bis 3,0 kWh/kg Pigment, für „Lacktypen“ beispielsweise ca. 1,4 kWh/kg Pigment.

Das eingesetzte Phthalocyanin kann ein halogeniertes oder halogenfreies, metallfreies oder metallatomhaltiges Phthalocyanin sein, wie es beispielsweise aus der Synthese anfällt. Metalle können beispielsweise Cu, Fe, Co, Zn, Sn, Cd, Ni, Ti oder Al sein, bevorzugt wird Kupferphthalocyanin eingesetzt. Das Phthalocyanin kann mit bis zu 16 Halogenatomen, wie beispielsweise Chlor und Brom, substituiert sein. Die eingesetzten Phthalocyanine können in unterschiedlicher Phase vorliegen, beispielsweise alpha, beta, gamma, delta oder epsilon. Bevorzugt werden Kupferphthalocyanine, die halogenfrei sind oder einen nur geringen Chlorgehalt, beispielsweise bis 6 %, aufweisen, eingesetzt, insbesondere die aus der Synthese in der beta-Phase anfallenden Kupferphthalocyanine. Als Kupferphthalocyanin der alpha-Phase werden bevorzugt solche mit einem Chlorgehalt von bis zu 20 % eingesetzt, beispielsweise Semichlorkupferphthalocyanin, Monochlorkupferphthalocyanin oder sogenanntes Tri-/Tetrachlorkupfer-phthalocyanin.

Beispiele für Phthalocyaninpigmente sind C.I. Pigment Blue 15, 15:0, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 16; C.I. Pigment Green 7, 36 und 37.

Das direkt nach der Synthese vorliegende Kupferphthalocyanin-Rohpigment enthält meist noch bis zu ca. 35 % bei der Synthese entstandener Salze. Gewöhnlicherweise werden diese aus der Synthese stammenden Salze durch einen alkalischen und/oder sauren wässrigen Auszug entfernt. Im erfindungsgemäßen Verfahren kann sowohl das synthesesalzhaltige als auch das vom Synthesesalz gereinigte Rohpigment eingesetzt werden.

Es kann auch eine Mischung aus unterschiedlichen Phthalocyaninen eingesetzt werden.

Unter transparenten Phthalocyaninpigmenten werden solche verstanden, die BET-Oberflächen von mehr als 20 m<sup>2</sup>/g, besonders von mehr als 30 m<sup>2</sup>/g, insbesondere von mehr als 40 m<sup>2</sup>/g, und/oder deren elektronenmikroskopisch bestimmte Teilchengrößenverteilungen gekennzeichnet sind durch D50-Werte von kleiner 175 nm, besonders kleiner 150, insbesondere kleiner 100 nm.

Zur Bestimmung des Zerkleinerungsgrades kann als einfache Methode die Farbstärke verwendet werden, sie steigt mit zunehmendem Zerkleinerungsgrad. Des weiteren kann im Röntgenbeugungsspektrum ein geeigneter Peak gewählt werden, dessen absolute

Höhe in Relation zur absoluten Höhe des Untergrundes des Spektrums gesetzt wird. Der so erhaltene Quotient dient als Indexzahl für die Kristallinität (Maßzahl für Kristallgröße und Kristallqualität) und somit für den erreichten Mahlgrad des Pigments. Bei manchen Phthalocyaninen bewirkt eine Mahlung die Umwandlung von einer Kristallmodifikation in eine andere. Dies ist beispielsweise bei der Mahlung von Kupferphthalocyaninen der beta-Phase der Fall, während der Mahlung entsteht alpha-Phase. Daher kann auch der Grad der Umwandlung von beta- nach alpha-Phase oder der Anteil der entstandenen alpha-Phase als Maßzahl zur Charakterisierung des Mahlschritts dienen. Die Bestimmung der Kristallphase erfolgt ebenfalls mittels Röntgenbeugung.

Um eine Mahlung in verschiedenen Mühlen vergleichen zu können, muss bei gleichem Mahlgutfüllgrad gearbeitet werden. Der Mahlgutfüllgrad ist definiert als das Verhältnis des Volumens der Mahlgutschüttung zu Beginn der Mahlung (Rohpigment und gegebenenfalls Mahlhilfsmittel) zum freien Volumen der Mahlkörperschüttung (nur die Mahlkörper). Gängig ist ein Mahlgutfüllgrad um 100 %. Auch der Mahlkörperfüllgrad muss gleich sein, er ist definiert als das Verhältnis der Mahlkörperschüttung zum Mühlenvolumen. In der Regel wird ein Mahlkörperfüllgrad von 50 % bis 80 % gewählt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann die Exzentrerschwingmühle sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich betrieben werden, der diskontinuierliche Betrieb wird im Labormaßstab bevorzugt. Es können auch mehrere Mühlen parallel oder hintereinander geschaltet sein. Als Mahlkörper kommen alle üblichen in Betracht, beispielsweise Kugeln, Zylinder oder Stangen und als Materialien für die Mahlkörper Stahl, Porzellan, Keramik, wie beispielsweise Steatit, Oxide, wie beispielsweise Aluminiumoxid, gegebenenfalls stabilisiertes Zirkonoxid, Mischoxide, wie beispielsweise Zirkonmischoxide, oder Quarz. Die Mahlkörper sollen eine möglichst glatte und porenfreie Oberfläche haben. Die Mahlung kann bei Temperaturen von  $-20$  bis  $+200^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $0$  bis  $150^{\circ}\text{C}$ , stattfinden, gewöhnlicherweise wird jedoch bei einer Temperatur zwischen  $20$  und  $100^{\circ}\text{C}$  gemahlen. Die Mühle kann auch gekühlt oder geheizt werden. Die Verweilzeit in der Mühle kann beispielsweise zwischen 5 Minuten und 25 Stunden, zweckmäßigerweise zwischen 15 Minuten und 15 Stunden, vorzugsweise zwischen 30 Minuten und 9 Stunden, betragen.

Für die Innenauskleidung der Mühle kommen verschleißfeste Panzerungen aus Stahl, Elastomer oder Keramik in Betracht.

Die Mahlung erfolgt mit oder ohne Mahlhilfsmittel. Als Mahlhilfsmittel kommen Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze von anorganischen Säuren, beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, oder von organischen Säuren mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Ameisensäure und Essigsäure, in Frage.

Bevorzugte Salze sind Natriumformiat, Natriumacetat, Calciumacetat, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Calciumchlorid, Natriumsulfat, Aluminiumsulfat oder Mischungen dieser Salze. Die Mahlhilfsmittel können in beliebiger Menge eingesetzt werden, beispielsweise in bis zur 5-fachen Menge, bezogen auf das Gewicht des Rohpigments. Auch größere Mengen können eingesetzt werden, sind jedoch unwirtschaftlich.

Bei der Mahlung können organische Flüssigkeiten und Lösemittel zum Einsatz kommen. Beispiele für solche Flüssigkeiten und Lösemittel sind Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanole, wie n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Pentanole, wie n-Pentanol, 2-Methyl-2-butanol, Hexanole, wie 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 2-Methyl-2-hexanol, 3-Ethyl-3-pentanol, Octanole, wie 2,4,4-Trimethyl-2-pentanol, Cyclohexanol; oder Glykole, wie Ethylenglykol, Di-, Tri- oder Tetraethylenglykol, Propylenglykol, Di-, Tri- oder Tetrapropylenglykol, Sorbitol oder Glycerin; Polyglykole, wie Polyethylen- oder Polypropylenglykole; Ether, wie Methylisobutylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Dioxan; Glykolether, wie Monoalkylether des Ethylen- oder Propylenglykols oder Diethylenglykol-monoalkylether, wobei Alkyl für Methyl, Ethyl, Propyl, und Butyl stehen kann, beispielsweise Butylglykole oder Methoxybutanol;

Polyethylenglykolmonomethylether, insbesondere solche mit einer mittleren molaren Masse von 350 bis 550 g/mol, und Polyethylenglykoldimethylether, insbesondere solche mit einer mittleren molaren Masse von 250 bis 500 g/mol; Ketone, wie Aceton, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylethylketon oder Cyclohexanon; aliphatische Säureamide, wie Formamid, Dimethylformamid, N-Methylacetamid oder N,N-Dimethylacetamid; Harnstoffderivate, wie Tetramethylharnstoff; oder cyclische Carbonsäureamide, wie N-Methylpyrrolidon, Valero- oder Caprolactam; Ester, wie Carbonsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylester, wie Ameisensäurebutylester, Essigsäureethylester oder Propionsäurepropylester; oder Carbonsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-glykolester; oder Glykoletheracetate, wie 1-Methoxy-2-propylacetat; oder Phthalsäuredi- oder Benzoesäurealkylester, wie



Benzoessäure- $C_1$ - $C_4$ -alkylester oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylphthalsäurediester; cyclische Ester, wie Caprolacton; Nitrile, wie Acetonitril, aliphatische oder aromatische Amine, wie beispielsweise n-Butylamin, Dimethylanilin oder Diethylanilin; gegebenenfalls halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, Methylcyclohexan, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Di-, Tri- oder Tetrachlorethylen, Di- oder Tetrachlorethane; oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Gemische aus aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Benzine oder Pinen; oder durch Alkyl, Alkoxy, Nitro, Cyano, Carboxy oder Halogen substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Toluol, Xylole, Ethylbenzol, Anisol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzole, Trichlorbenzole, Benzonitril, Benzoessäure oder Brombenzol; oder andere substituierte Aromaten, wie Phenole, Aminophenole, Kresole, Nitrophenole, Phenoxyethanol oder 2-Phenylethanol; aromatische Heterocyclen, wie Pyridin, Morpholin, Picolin oder Chinolin; 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon; Sulfone und Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan; sowie Mischungen dieser organischen Flüssigkeiten. Bevorzugt werden solche eingesetzt, die kristallisierende und/oder Phasen-bestimmende Eigenschaften haben. Bevorzugt werden Glykole und Glykoether, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Butylglykol, Amine, wie beispielsweise Anilin, Diethylanilin, Dimethylanilin, n-Butylamin, o-Toluidin oder Talgfettpropylendiamin, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Triethanolamin, Toluol, Xylol, Cumen, Mesitylen oder Octylbenzol verwendet.

Bei der Mahlung können des weiteren auch Säuren zum Einsatz kommen. Es können die aus der Literatur bekannten Säuren eingesetzt werden. Bevorzugt wird Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Methansulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure und insbesondere Schwefelsäure eingesetzt.

Pulverförmige Feststoffe können eine gewisse Menge Flüssigkeit aufnehmen, ohne ihre rieselfähige Konsistenz zu verlieren. Werden organische Flüssigkeiten und/oder Säure eingesetzt, dann in solchen Mengen, dass das Mahlgut eine trockene, d.h. schüttbare bzw. rieselfähige Konsistenz behält. Größere Mengen führen zu einem Anbacken und Zementieren des Mahlguts an den Mahlkörpern und an der Wandung der Mühle. Die möglichen Höchstmengen an organischer Flüssigkeit und/oder Säure können stark schwanken und hängen von der Zusammensetzung des Mahlguts und von der entstehenden Feinheit und damit von der Oberfläche der Kristallite während der

Mahlung ab. Gewöhnlicherweise liegen die Mengen unter 15 Gew.-%, eher unter 10 Gew.-% bezogen auf Rohpigment.

Wenn Mahlhilfsmittel, organische Flüssigkeiten oder Säuren bei der Mahlung eingesetzt wurden, können diese vor einer Nachbehandlung entfernt werden. Dies empfiehlt sich besonders bei Einsatz größerer Mengen dieser Zusatzstoffe. Dazu wird das Mahlgut mit Wasser zu einer wässrigen Suspension angerührt, die Zusatzstoffe gelöst und durch Filtration vom Präpigment getrennt. Bewährt hat sich bei dieser Behandlung das Einstellen eines sauren pH durch Zugabe von Säure, beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure. Es kann auch ein alkalischer pH gewählt werden, z.B. um eine eingesetzte Säure zu lösen. Es kann auf eine Entfernung auch verzichtet werden, besonders bei Einsatz geringer Mengen Mahlhilfsmittel, organischer Flüssigkeiten oder Säuren. Diese können beispielsweise auch durch das bei einem Finish eingesetzte Wasser gelöst werden bzw. durch eine entsprechende Menge Base neutralisiert werden.

Bei der Mahlung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können weitere Hilfsmittel eingesetzt werden, wie beispielsweise Tenside, nichtpigmentäre und pigmentäre Dispergiermittel, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistatika, Antistaubmittel, Extender, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, oder eine Kombination davon.

Es können also nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sowohl Phthalocyaninpigmente als auch Phthalocyaninpigmentzubereitungen hergestellt werden.

Als Tenside kommen anionische oder anionaktive, kationische oder kationaktive und nichtionische oder amphotere Substanzen oder Mischungen dieser Mittel in Betracht, wie z.B. in den noch unveröffentlichten Anmeldungen PCT/EP 03/13690 oder PCT/EP 03/13362.

Mit nichtpigmentären Dispergiermitteln sind Substanzen gemeint, die strukturell nicht von organischen Pigmenten abgeleitet sind, wie z.B. in den noch unveröffentlichten

Anmeldungen PCT/EP 03/13690 oder PCT/EP 03/13362 aufgezählt. Sie werden als Dispergiermittel entweder bereits bei der Herstellung von Pigmenten, oft aber auch bei der Einarbeitung der Pigmente in die zu färbenden Anwendungsmedien, beispielsweise bei der Herstellung von Lacken oder Druckfarben durch Dispergierung der Pigmente in den entsprechenden Bindemitteln, zugegeben.

Mit pigmentären Dispergiermitteln sind an sich bekannte Pigmentdispergatoren gemeint, die sich von einem organischen Pigment als Grundkörper ableiten und durch chemische Modifizierung dieses Grundkörpers hergestellt werden, beispielsweise saccharinhaltige Pigmentdispergatoren, piperidylhaltige Pigmentdispergatoren, von Naphthalin oder Perylen abgeleitete Pigmentdispergatoren, Pigmentdispergatoren mit funktionellen Gruppen, die über eine Methylengruppe mit dem Pigmentgrundkörper verknüpft sind, mit Polymeren chemisch modifizierte Pigmentgrundkörper, Sulfosäure-, Sulfonamid- oder sulfosäureestergruppenhaltige Pigmentdispergatoren, Ether- oder thioethergruppenhaltige Pigmentdispergatoren, oder Carbonsäure-, Carbonsäureester- oder carbonamidgruppenhaltige Pigmentdispergatoren. Beispiele solcher Dispergatoren sind in den noch unveröffentlichten Anmeldungen PCT/EP 03/13690 oder PCT/EP 03/13362 beschrieben. Bevorzugt werden solche Pigmentdispergatoren eingesetzt, die sich strukturell von Phthalocyanin als Grundkörper ableiten.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können ein oder mehrere Pigmentdispergatoren in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 17,5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Rohpigments eingesetzt werden.

Mit Füllstoffen bzw. Extendern sind eine Vielzahl von Substanzen gemäß DIN 55943 und DIN EN 971-1 gemeint, beispielsweise die verschiedenen Typen von Talk, Kaolin, Glimmer, Dolomit, Kalk, Bariumsulfat oder Titandioxid.

Bewährt hat sich auch der Zusatz von geringen Mengen an Zusatzstoffen aus der Gruppe Phthalimid, Phthalsäureanhydrid, gegebenenfalls hydriertes Holzharz und Glycerylmonooleat bei der Mahlung.

Nach der Mahlung liegen die Phthalocyanine häufig als Präpigmente vor, deren anwendungstechnischen Eigenschaften noch nicht den Anforderungen genügen. Daher schließt sich einer Mahlung häufig eine Nachbehandlung an, die beispielsweise eine Behandlung in einem flüssigen wässrigen, wässrig-organischen oder organischen Medium, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, im folgenden Finish genannt, oder auch eine Nassdispergierung sein kann. Für die Nachbehandlung können die Präpigmente direkt in trockener Form oder, nach Entfernung der Mahlhilfsmittel, getrocknet oder als Presskuchen eingesetzt werden.

Im Falle eines Finishs wird das gemahlene Phthalocyanin einer Behandlung in einem wässrigen, wässrig-organischen oder rein organischen, einphasigen, mehrphasigen oder emulsionsartigen Lösemittelsystem unterzogen. Meist werden erhöhte Temperaturen bis 200°C gewählt, gegebenenfalls wird unter Druck gearbeitet. Die Behandlung kann zwischen 5 Minuten und 24 Stunden dauern, längere Zeiten sind natürlich möglich aber meist unwirtschaftlich.

Beim Finish oder auch schon während der Mahlung können anionische Gruppen der als Hilfsmittel eingesetzten nichtpigmentären oder pigmentären Dispergatoren, Tenside oder Harze auch verlackt werden, beispielsweise durch Ca-, Mg-, Ba-, Sr-, Mn- oder Al-Ionen oder durch quaternäre Ammoniumionen, oder sie werden bereits verlackt eingesetzt.

Die zur Nachbehandlung durchgeführte Nassdispergierung kann in den üblichen diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Roll- oder Perlmühlen geschehen, auch Rührwerkskugelmühlen hoher Energiedichte können zum Einsatz kommen. Als Mahlkörper dienen Kugeln, die Mahlung kann in wässrigen, wässrig-organischen oder rein organischen, einphasigen, mehrphasigen oder emulsionsartigen Lösemittelsystemen durchgeführt werden. Hier können Säuren oder Basen zum Einsatz kommen, wobei Basen bevorzugt werden. Die Pigmentkonzentration im Mahlgut ist abhängig von der Rheologie der Suspension und vom gewählten Mühlentyp und beträgt zweckmäßigerweise höchstens 40 Gew.-% der Mahlgutsuspension. Meist werden Temperaturen von 0 bis 100°C gewählt. Die Dispergierdauer hängt von den gewünschten Anforderungen ab.

Als organische Flüssigkeiten, die bei der Nachbehandlung eingesetzt werden können, kommen die oben bei der Mahlung aufgezählten organischen Flüssigkeiten und Mischungen daraus in Betracht. Bevorzugt werden solche eingesetzt, die

kristallisierende und/oder Phasen-bestimmende Eigenschaften haben. Bevorzugte Lösemittel sind C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, n- und Isopropanol, Isobutanol, n- und tert.-Butanol und tert.-Amylalkohol; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Ketone, insbesondere Aceton, Methylethylketon oder Diethylketon; Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykole und Glykoether, wie beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Ethylenglykol-C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-alkylether, insbesondere 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, Butylglykol, n-Butylamin, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Benzoesäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylester, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Trichlorbenzole, Nitrobenzol, Phenol, Nitrophenole, Pyridin, Chinolin, Dimethylsulfoxid, Cyclohexan oder Methylcyclohexan.

Im Falle einer Nachbehandlung kann unter Umständen, insbesondere bei Einsatz nur geringer Mengen an Mahlhilfsmitteln, organischer Flüssigkeiten oder Säuren bei der Mahlung, auf deren Entfernung vor einer Nachbehandlung verzichtet werden. Dann wird das Mahlgut direkt der Nachbehandlung unterzogen und zum Entfernen der Mahlhilfsmittel, organischer Flüssigkeiten oder Säuren das bei der Nachbehandlung eingesetzte Lösemittelsystem verwendet.

Bei Lösemitteln, die durch Wasserdampfdestillation von einer wässrigen Phase getrennt werden können, bietet es sich an, diese auf diese Weise vor Isolation zu entfernen, besonders wenn eine Wiedergewinnung des eingesetzten Lösemittels gewünscht ist. Andere Lösemittel, insbesondere Ester, können nach der Nachbehandlung durch Verseifen zerstört und so leichter entfernt werden.

Bei entsprechenden anwendungstechnischen Anforderungen ist es möglich, dass bereits nach der Mahlung die Phthalocyaninpigmente oder -präpigmente in der gewünschten Form vorliegen, so dass sie keiner weiteren Behandlung mehr bedürfen und direkt nach der Mahlung eingesetzt werden können, oder sie bedürfen lediglich der oben geschilderten Entfernung eingesetzter Mahlhilfsmittel. Dies bietet sich insbesondere im Falle des Einsatzes der Phthalocyaninpigmente in Druckfarbensystemen an, da hier bei der Einarbeitung des Farbmittels in das Druckfarbensystem oder in das Bindemittel des Druckfarbensystems oft noch eine einem Finish ähnliche Nachbehandlung und gegebenenfalls auch ein gewünschter Kristallmodifikationswechsel stattfinden kann.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mahlgüter haben eine trockene, d.h. schüttbare, rieselfähige Konsistenz; die Präpigmente, Pigmente oder Pigmentzubereitungen liegen nach dem Entfernen der Mahlhilfsmittel oder nach der Nachbehandlung in Form einer Suspension vor und können nach den üblichen Methoden isoliert werden, beispielsweise durch Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren. Lösemittel können auch durch Waschen entfernt werden. Die Präpigmente, Pigmente und Pigmentzubereitungen können als vorzugsweise wässrige Presskuchen zum Einsatz kommen, in der Regel handelt es sich jedoch um getrocknete, feste Systeme von rieselfähiger, pulverförmiger Beschaffenheit oder um Granulate.

Die Hilfsmittel können auch erst nach der Mahlung bei einem beliebigen Schritt der Nachbehandlung oder Isolation zugegeben werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmente und Pigmentzubereitungen lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Elektretmaterialien, Farbfiltern sowie von Tinten, Druckfarben und Saatgut. Die Durchführung dieser Anwendungen ist z.B. aus der DE-A-103 51 580 oder der PCT/EP 03/13362 bekannt.

Es war überraschend und nicht vorherzusehen, dass es durch den Einsatz einer mit dem exzentrischen Schwingprinzip arbeitenden Schwingmühle entgegen der Lehre von Gock, E. und Corell, J. möglich ist, Phthalocyanine in einer im Vergleich zu herkömmlichen Schwingmühlen wirtschaftlicheren Weise zu zerkleinern, aber dennoch Phthalocyaninpigmente mit hoher Transparenz herzustellen. Überraschend und nicht vorherzusehen war auch, dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Phthalocyaninpigmente zudem auch hohen Glanz, Farbstärke, Dispergierbarkeit, Farbtonreinheit und gute Rheologie besitzen. Auch war es überraschend, dass mit höheren Mengen an organischem Lösemittel gemahlen werden kann als in einer konventionellen, d.h. mit dem zentrischen Schwingprinzip arbeitenden Schwingmühle, ohne dass es zu Verbackungen des Mahlguts kommt. Durch die

Verwendung des exzentrischen Mahlprinzips wird der Einsatzbereich der Schwingmahlung also deutlich erweitert.

Die BET-Oberfläche wird nach DIN 66132 bestimmt.

Die Teilchengrößenverteilung wird mittels Elektronenmikroskopie bestimmt, 50 Vol.-% der Teilchen haben einen gleichen oder kleineren mittleren Durchmesser als der sogenannte D50-Wert. Der D50-Wert wird durch manuelle Auswertung auf dem graphischen Tablett bestimmt. Dabei werden die Primärteilchen erfasst.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmentzubereitungen auf dem Lacksektor wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein aromatenhaltiger

Alkydmelaminharzlack (AM) auf Basis eines mittelöligen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes ausgewählt.

Die Bestimmung der coloristischen Eigenschaften erfolgte nach DIN 55986.

Nach dem Verdünnen des Mahlguts auf die Pigmentendkonzentration wurde die Viskosität mit dem Viskospatel nach Rossmann, Typ 301 der Firma Erichsen beurteilt. Glanzmessungen erfolgten an Folienaufgüssen unter einem Winkel von 20° nach DIN 67530 (ASTMD 523) mit dem "multigloss"-Glanzmeßgerät der Firma Byk-Mallinckrodt.

In den folgenden Beispielen bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent und Teile Gewichtsteile, sofern nicht anders angegeben.

#### Beispiel 1

Eine nach dem exzentrischen Schwingprinzip gemäß der EP-A1-0 653 244 arbeitende Schwingmühle wird mit Eisenstangen als Mahlkörper bestückt. Der Mahlkörperfüllgrad beträgt 75 %. Das Mahlgut besteht aus Kupferphthalocyaninrohpigment P.B.15, Natriumsulfat und Diethylenglykol im Gewichtsverhältnis 5,5 zu 5,5 zu 1,2. Der Mahlgutfüllgrad beträgt 80 %. Es wird 90 Minuten gemahlen. Die Mahlgutausbeute beträgt 98 Gew.-% des eingesetzten Mahlguts. Der geringe Verlust kommt durch Staubentwicklung beim Befüllen und Entleeren.

#### Vergleichsbeispiel 2

Die Versuchsbedingungen von Beispiel 1 werden auf eine Schwingmühle angewendet, die nach dem konventionellen, zentrischen Schwingprinzip arbeitet.

Die Mahlgutausbeute ist drastisch erniedrigt und beträgt lediglich 2,8 Gew.-% des eingesetzten Mahlguts. Der Verlust kommt durch Anbacken des Mahlguts an den Eisenstangen und an der Wandung, das Mahlgut ist so fest zementiert, dass es zur Reinigung der Mühle abgemeißelt werden muss.

#### Beispiel 3a

Eine nach dem exzentrischen Schwingprinzip gemäß der EP-A1-0 653 244 arbeitende Schwingmühle wird mit Eisenstangen als Mahlkörper bestückt. Der Mahlkörperfüllgrad beträgt 75 %. Das Mahlgut besteht aus Kupferphthalocyaninrohpigment P.B.15 und Natriumsulfat im Gewichtsverhältnis 1 zu 5. Der Mahlgutfüllgrad beträgt 95%. Es wird eine Stunde gemahlen. Die Mahlgutausbeute ist größer 98 %. Der geringe Verlust kommt durch den Befüll- und Entleervorgang.

#### Beispiel 3b

Zum Entsalzen wird das Mahlgut aus Beispiel 3a in der 4-fachen Menge 5 gew.-%iger Schwefelsäure 2 Stunden bei 90°C gerührt, die Suspension wird abgesaugt und der Presskuchen salzfrei gewaschen. Der wässrige Presskuchen hat einen Trockengehalt von 33 Gew.-%.

#### Beispiel 3c

151,7 Teile wässriger Presskuchen 33 gew.-%ig, hergestellt gemäß Beispiel 3b, werden in 288 Teilen tert.-Amylalkohol, 186,3 Teilen Wasser und 8,6 Teilen Natriumhydroxid angerührt. Nach Zugabe von 1,5 Teilen Kupferphthalocyaninsulfonsäure 32 gew.-%ig mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad von 1,5 Sulfonsäuregruppen pro Kupferphthalocyaninrest, 8,6 Teilen Natriumhydroxid und 2 Teilen eines mit Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure modifizierten Kolophoniumharzes mit einer Säurezahl von ca. 260 wird 3 Stunden bei 135°C unter Druck gerührt. Dann wird der tert.-Amylalkohol abdestilliert, die Suspension abgesaugt, der Presskuchen neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 48,5 Teile Phthalocyanin-Pigmentzubereitung in der beta-Phase. Die BET-Oberfläche beträgt 45,5 m<sup>2</sup>/g.

#### Vergleichsbeispiel 4A/B

Die Versuchsbedingungen von Beispiel 3a werden auf eine Schwingmühle angewendet, die nach dem konventionellen, zentrischen Schwingprinzip arbeitet. Durch die



Abwesenheit von Lösemittel kommt es nicht zum Anbacken. Das Mahlgut wird nach den Bedingungen von Beispiel 3b entsalzt. Der wässrige Presskuchen hat einen Trockengehalt von 40 Gew.-%.

#### Vergleichsbeispiel 4C

Mit Presskuchen, der gemäß hergestellt Vergleichsbeispiel 4A/B hergestellt wurde, wird gemäß Beispiel 3c eine Nachbehandlung durchgeführt.

#### Vergleich von Beispiel 3c mit Vergleichsbeispiel 4C

Die Pigmentzubereitung, die nach dem Beispiel 3c unter Einsatz des exzentrischen Schwingmahlprinzips hergestellt wurde, zeigt im AM-Lack hohe Farbstärke, Transparenz, Glanz und niedrige Viskosität.

Die Tabelle zeigt den Vergleich mit der Pigmentzubereitung aus Vergleichsbeispiel 4C (konventionelles Schwingmahlprinzip):

Beispiel 3c exzentrisches Mahlprinzip	Vergleichsbeispiel 4C konventionelles Mahlprinzip
merklich höhere Farbstärke als Vergleichsbeispiel 4C	merklich niedrigere Farbstärke als Beispiel 3c
Glanz-Wert 44	Glanz-Wert 29
Viskosität 6,1 sec	Viskosität 7,0 sec

#### Beispiel 5

Eine nach dem exzentrischen Schwingprinzip gemäß der EP-A1-0 653 244 arbeitende Schwingmühle wird mit Eisenstangen als Mahlkörper bestückt. Der Mahlkörperfüllgrad beträgt 70 %. Das Mahlgut besteht aus synthesesalzhaltigem Kupferphthalocyaninrohpigment P.B.15 und konz. Schwefelsäure im Gewichtsverhältnis 15,7 zu 1. Der Mahlgutfüllgrad beträgt 78 %. Es wird 2 Stunden gemahlen. Die Mahlgutausbeute ist größer 95 %. Der geringe Verlust kommt durch den Befüll- und Entleervorgang.

Zum Entsalzen wird das Mahlgut in der 4-fachen Menge 5 gew.-%iger Schwefelsäure 2 Stunden bei 90°C gerührt, die Suspension wird abgesaugt und der Presskuchen salzfrei gewaschen.

Der Presskuchen wird in 3 gew.-%iger wässriger Natronlauge und Isobutanol (1:1) suspendiert, so dass eine Suspension mit 17 Gew.-% Phthalocyanin entsteht. Nach Zugabe von 2 Gew.-% Kupferphthalocyaninsulfonsäure, bezogen auf Phthalocyaninpigment, wird die Suspension 3 Stunden bei 130°C gerührt. Dann wird Isobutanol abdestilliert, die Suspension wird abgesaugt, der Presskuchen neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält eine Phthalocyanin-Pigmentzubereitung in der beta-Phase.

#### Vergleichsbeispiel 6

Beispiel 5 wird durchgeführt mit dem einzigen Unterschied, dass eine nach dem konventionellen Schwingprinzip arbeitende Schwingmühle an Stelle der exzentrischen eingesetzt wird. Die Mahlgutausbeute liegt unter 60 % durch Anbackungen.

Vergleich von Beispiel 5 mit Vergleichsbeispiel 6:

Die Pigmentzubereitung aus Beispiel 5 liefert im AM-Lack farbstarke und transparente Färbungen mit grünstichig-blauem, reinem Farbton, hohem Glanz und guten Fließeigenschaften. Der Farbton ist mit einem  $\Delta H$  von -1,6 wesentlich grüner und mit einem  $\Delta C$  von 0,7 etwas reiner verglichen mit Vergleichsbeispiel 6; ein möglichst grüner Farbton ist bei Phthalocyaninpigmenten der beta-Phase von Vorteil.

Beispiel 5 exzentrisches Mahlprinzip	Vergleichsbeispiel 6 konventionelles Mahlprinzip
deutlich höhere Farbstärke verglichen mit Vergleichsbeispiel 6	deutlich niedrigere Farbstärke verglichen mit Beispiel 5
merklich transparenter als Vergleichsbeispiel 6	merklich deckender als Beispiel 5
Glanz-Wert 77	Glanz-Wert 63
Viskosität 5,2 sec	Viskosität 6,2 sec
BET-Oberfläche: 80,9 m <sup>2</sup> /g	BET-Oberfläche: 54,4 m <sup>2</sup> /g
Teilchengröße D50: 65 nm	Teilchengröße D50: 109 nm

## Patentansprüche:

- 1) Verfahren zur Herstellung von transparenten Phthalocyaninpigmenten, dadurch gekennzeichnet, dass zur Zerkleinerung eines Phthalocyaninrohpigments eine Exzentrerschwingmühle mit mindestens einem auf Schwingelementen gelagerten Mahlbehälter und mit einer starr an den Mahlbehälter befestigten Erregereinheit verwendet wird, wobei die Erregung exzentrisch einseitig und außerhalb der Schwerkraftachse und des Massenmittelpunkts des Mahlbehälters erfolgt, so dass inhomogene Schwingungen bestehend aus Kreis-, Ellipsen- und Linearschwingungen erzeugt werden.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Phthalocyaninpigment ein Kupferphthalocyanin ist.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Phthalocyanin mit bis zu 16 Halogenatomen substituiert ist.
- 4) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Phthalocyanin C.I. Pigment Blue 15, 15:0, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 oder 16; C.I. Pigment Green 7, 36 oder 37 ist.
- 5) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das transparente Phthalocyaninpigment eine BET-Oberfläche von mehr als 20 m<sup>2</sup>/g aufweist.
- 6) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zerkleinerung bei einer Temperatur zwischen 0 und 150°C durchgeführt wird.
- 7) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zerkleinerung in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen durchgeführt wird.

8) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zerkleinerung in Gegenwart von 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Rohpigment, von organischem Lösemittel durchgeführt wird.

9) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zerkleinerung in Gegenwart von Hilfsmitteln aus der Gruppe der Tenside, Dispergiermittel, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistatika, Antistaubmittel, Extender, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, oder einer Kombination davon, durchgeführt wird.

10) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an die Zerkleinerung ein Lösemittelfinish durchgeführt wird.

## Zusammenfassung

### Verfahren zur Herstellung transparenter Phthalocyaninpigmente

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von transparenten Phthalocyaninpigmenten, dadurch gekennzeichnet, dass zur Zerkleinerung eines Phthalocyaninrohpigments eine Exzentrerschwingmühle mit mindestens einem auf Schwingelementen gelagerten Mahlbehälter und mit einer starr an den Mahlbehälter befestigten Erregereinheit verwendet wird, wobei die Erregung exzentrisch einseitig und außerhalb der Schwerkraftachse und des Massenmittelpunkts des Mahlbehälters erfolgt, so dass inhomogene Schwingungen bestehend aus Kreis-, Ellipsen- und Linearschwingungen erzeugt werden.